

B-67 付着藻類が繁茂する上流域河川における 溶存有機物質の特性

○池田 和弘^{1*}・柿本 貴志¹・見島 伊織¹・高橋 基之¹

¹埼玉県環境科学国際センター 水環境担当 (〒347-0115埼玉県加須市上種足914)

* E-mail: ikeda.kazuhiro.bn@pref.saitama.lg.jp

1. 目的

湖沼においては増殖する藻類による景観の悪化, 生産された有機物による水質汚濁, 発泡による親水性の低下, 難分解性有機物の蓄積, 水道水の異臭味など, 内部生産による悪影響が問題となっている. 一方我々の調査¹⁾により, 河川でも高濃度のクロロフィル_aや栄養塩濃度が観測され, 水質への悪影響が懸念されている. 実際, 河川においても淡水赤潮が発生するなど富栄養化現象が顕在化していることを確認している.

近年, 森林において窒素飽和が報告され, 河川上流域においても富栄養化が懸念される. 下流域における内部生産と水質への影響については多摩川での調査などいくつか報告がある. また藻類の培養実験により, 産生する有機物の特性評価も行われている. 一方, 上流域において内部生産される有機物量・特性については, 付着藻類の生成や剥離などについては研究がなされているものの, 代謝産物を含めた溶存有機物特性に関する知見は少ない. 上流域においても, 水深の浅い, 木による遮光がなされていない河川においては, 付着藻類の繁茂がみられ, 活発な内部生産が予想される. そこで本研究では付着藻類の繁茂がみられる上流域河川において, 晴天時水質調査を行い, 溶存有機物の生産と特性に関する基礎的な知見を得ることを目的とした. また生産された溶存有機物の水環境への影響として, 発泡への寄与について調査を行った.

2. 調査地点

調査は平成23年4月から平成25年2月まで計12回行った. 対象河川は埼玉県の比企丘陵を流下する唐沢川の upstream として (図1). 付着藻類の繁茂する200mほど区間 (図2) の上下で採水を行い, 水質を比較した. この区間はコンクリート護岸がなされ, 川幅は1-2m, 水深は数cmで



図1 調査対象河川



図2 調査区間

あり, 年間を通して付着藻類を中心とした植物の繁茂が見られた. 蛍光分析によって生活排水の指標である蛍光増白剤 (DSBP) をモニタリングした結果, 検出されず, 区間上流および区間内への人為的な負荷はないことを確認した.

3. 実験方法

採水は数日間天候の安定した晴天時に行い, 現地でも溶存酸素 (DO) などの測定を行った. 試料は保冷して持ち帰り, 速やかにpH, 電気伝導度の測定を行った. ろ過はガラス繊維ろ紙 (GF/F) により行い, 溶存有機物濃度の測定 (島津製作所 TOC-5000およびTOC-L), フェノール硫酸法による糖分析, 三次元励起蛍光スペクトル (EEM) 法による蛍光分析 (日立ハイテック F-2500) を行

表1 付着藻類が繁茂する区間上下での水質特性

調査日	調査位置	水温 (°C)	DO濃度 (mg/L)	DO飽和度 (%)		pH		DOC (mg/L)	
				飽和度	流下での増加分	値	増加分	濃度	流下での増加分
2011/4/26	上流	14.6	10.6	108	22	7.9	0.8	1.57	0.48
	下流	16.3	12.3	130		8.7		2.05	
2011/6/8	上流	15.9	10.0	105	14	7.3	0.5	1.17	0.07
	下流	16.7	11.2	119		7.8		1.24	
2011/8/29	上流	22.8	8.8	102	12	7.2	0.8	1.67	0.51
	下流	25.5	9.3	113		8.0		2.18	
2011/9/14	上流	24.5	8.7	104	16	7.4	0.7	2.68	-0.01
	下流	28.4	9.3	120		8.1		2.67	
2011/9/30	上流	—	9.5	102	12	7.4	0.3	1.48	0.43
	下流	—	10.5	114		7.7		1.91	
2011/10/12	上流	18.5	10.0	106	19	7.5	1.2	1.56	0.20
	下流	21.3	11.1	125		8.7		1.75	
2011/11/2	上流	16.1	10.7	108	33	7.6	1.7	1.67	0.49
	下流	18.4	13.2	141		9.3		2.17	
2011/12/16	上流	—	—	—	—	—	—	1.37	0.39
	下流	—	—	—	—	—	—	1.77	
2011/12/26	上流	4.5	13.0	100	9	7.3	0.7	1.18	0.27
	下流	6.2	13.5	109		7.9		1.44	
2012/1/18	上流	—	—	—	—	7.4	0.8	0.98	0.22
	下流	—	—	—	—	8.2		1.20	
2013/1/31	上流	5.1	14.0	110	27	7.6	1.6	1.32	0.23
	下流	8.4	15.6	137		9.2		1.55	
2013/2/20	上流	5.6	14.2	112	22	7.7	1.3	1.46	0.41
	下流	9.3	15.4	134		9.0		1.87	

った。蛍光分析の直後に吸光度を測定し（島津製作所 UV-2550）、内部遮蔽効果の補正を行い、50µg/Lの硫酸キニーネの励起波長345nm、蛍光波長430nmの蛍光強度を1QSUとする正規化を行い、EEMスペクトルを得た。腐植物質に対応するピーク（励起波長320nm、蛍光波長430nm）の強度を抽出し、有機物特性の評価に用いた。分子量分布の測定は攪拌加圧型膜処理装置（日本ミリポア model18400）による分画で行った。疎水性の糖の定量は岡田³らの方法に準じて行った。

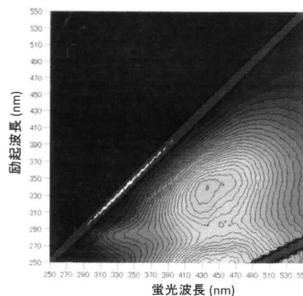


図3 区間下流のEEMスペクトル例（2013/2/20）

4. 実験結果

(1) 溶存有機物の量的評価

表1に水質分析結果を示す。全ての調査日において区間の上流より下流側でDO濃度および飽和度の上昇とpHの上昇が見られ、両者には相関があり、藻類などによる炭酸同化作用が推察された。水温の高い夏期だけではなく、冬季も内部生産が活発であることが分かった。1つの調査日を除き同時にDOCも上昇しており、内部生産に伴い溶存有機物が産生されており、有機汚濁源となりうるということが確認された。ただし、区間流下によるDOC増加とpHやDOの増加には相関は見られなかった。藻類分解によるDOC増加や区間内での溶存有機物の分解などの影響も大きいことが考えられた。

(2) 溶存有機物の質的評価

図3に区間下流のEEMスペクトルを示す。調査期間全てで腐植物質に対応するピークが大きく、タンパク質に対応するピークはそれほど小さくなく、藻類培養液の分析での報告³とは異なっていた。Fluorescence Index (FI)は区間上下でともに1.5であり、腐植物質は内部生産由来ではなく、土壌など陸域由来と推測された。腐植物質に対応するピーク強度 ($F_{フルボ酸}$) をDOCで除した値の区間上下での変動を図4に示す。下流で $F_{フルボ酸}/DOC$ は

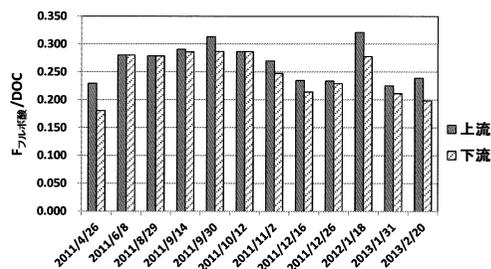


図4 区間上下での $F_{フルボ酸}/DOC$ の変化

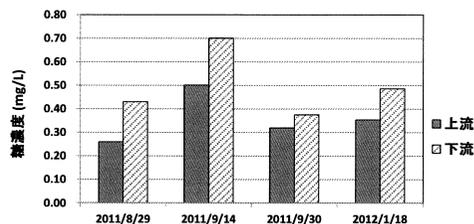


図5 区間上下での糖濃度の変化

低く、区間内で腐植物質の比率が下がる傾向がみられた。このことはSUVA₂₅₄が下流で低い（例えば2013/2/20では上流→下流：3.0 →2.7 L/mg/m）ことから確認できた。腐植物質以外の有機物として糖濃度に注目し、区間上下での糖濃度の変化を調査した結果を図5に示す。糖濃度

は下流で高く、糖が生産されていることが確認された。ただし、区間下流においても糖が有機物にしめる割合は平均で $8.0 \pm 0.2\%$ とそれほど大きくなく、糖以外の蛍光を發さない有機物（有機酸など）が区間内で多く生産されている可能性が示唆された。区間上下での分子量分布（図6）をみると、下流で分子量10,000以上の画分が多く、高分子量成分の生成が観察された。

区間上下での各成分の増加率を期間内で平均すると、DOC： $21.4 \pm 10.5\%$ 、腐植物質の蛍光強度： $13.8 \pm 9.6\%$ 、タンパク質の蛍光強度： $23.1 \pm 14.2\%$ 、糖濃度： $40.3 \pm 19.8\%$ であった。

(3) 溶存有機物の水質汚濁性

調査地点から1.5 kmほど下流での水質調査結果から、年平均BODは0.6 mg/Lと報告（鳩山町23年度）されており、区間内で生産された溶存有機物のBODへの寄与は大きくはない。一方、調査区間の直下では河床が垂直にきられており、水の落下により生じた泡が堆積し、流下して景観を悪化させている（図7）。人工の界面活性剤は検出されず、自然由来の現象であるが、同様の現象での調査結果では原因物質として糖⁹⁾、特に疎水性の糖（サポニン⁹⁾）が報告されている。そこで、付着藻類由来の糖の発泡への寄与について調査した。

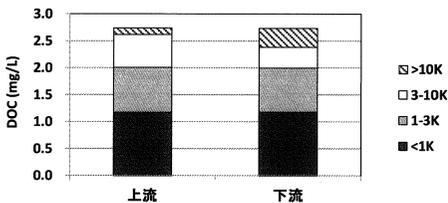


図6 区間上下での分子量分布の変化 (2012/9/14)



図7 区間直下で発生・堆積する泡

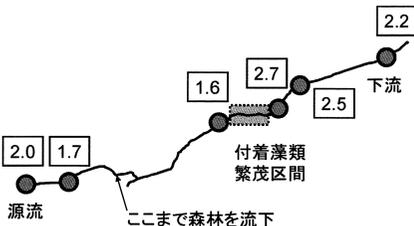


図8 発泡性調査結果

四角内の値は発泡性の高さを示す：単位 (mm)

河川水の発泡性⁹⁾を評価したところ（図8）、源流から高い発泡性が認められ、また付着藻類繁茂区間でも上昇がみられた。また河川の発泡性と糖濃度には比較的良い相関があり（図9）、糖が発泡へ寄与していると考えられた。糖のほとんど（平均89%）は疎水性糖であった。ただし、付着藻類の繁茂する区間では疎水性糖濃度の上昇はみられず、区間での発泡性の上昇はそれ以外の糖の寄与と考えられた。

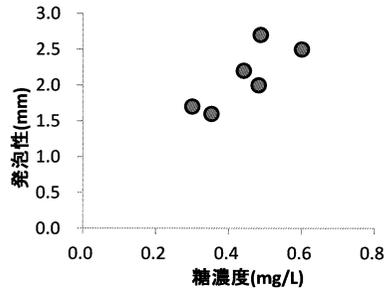


図9 河川水の発泡性と糖濃度の関係

4. まとめ

上流域河川において内部生産に伴う溶存有機物の生産と特性に関する知見を得ることを目的とし、付着藻類の繁茂する区間の上下での水質変化を調査した。各季節を含む計12回の晴天時調査の結果、溶存酸素濃度・飽和度、pHの上昇とそれに伴う溶存有機物濃度の上昇が観測され、内部生産に伴う溶存有機物の発生が確認された。また、区間上下の有機物特性を比較した結果、産生された溶存有機物は糖など蛍光を發さない物質に富んでいることが確認された。今後は溶存有機物の生成条件と負荷量を把握し、環境影響を詳細に評価することで、河川水質管理の最適化のためにデータとしていきたい。

参考文献

- 1) 柿本貴志ら：埼玉県内河川における浮遊性藻類の現況調査、第47回日本水環境学会年会講演集、pp.227,2013.
- 2) 岡田真治ら：固相抽出法を用いたサポニンの定量と排水処理施設での応用事例、環境工学研究フォーラム講演集、Vol.44、pp.10-12,2007.
- 3) Henderson R.K. et al.: Characterization of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms, *Water Res.*, Vol. 42, No. 11, pp. 3435-3445,2008.
- 4) 世取山 守ら：中禅寺湖のアワ発生機構(1) アワ成分とその起源についての検討、*水質汚濁研究*、Vol. 10, pp.31-38,1987.
- 5) Wegner C. et al.: Occurrence of Stable Foam in the Upper Rhine River Caused by Plant-Derived Surfactants, *ES&T*, Vol. 36, pp. 3250-3256,2002.
- 6) 池田和弘ら：自然由来と疑われる泡の流下の見られる比企丘陵2河川の有機物特性、第38回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集、Vol. 10, pp.10-11,2011.